Iranian Food Science and Technology Research Journal
Homepage: https://ifstrj.um.ac.ir

Research Article
Vol. 20, No. 5, Dec.-Jan. 2024, p. 573-585

Effect of Ultrasonication Time on Physical and Chemical Properties of Kilka Fish Oil, Corn Oil and Soybean Oil

R. Farahmandfar[1*], S. Forghani[2]

1- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
(*- Corresponding Author Email: r.farahmandfar@sanru.ac.ir)
2- M.Sc, Department of Food Science and Technology, Khazar Institute of Higher Education, Mahmudabad, Iran

Received:	23.02.2024	**How to cite this article:** Farahmandfar, R., & Forghani, S. (2024). Effect of ultrasonication time on physical and chemical properties of kilka fish oil, corn oil and soybean oil. *Iranian Food Science and Technology Research Journal, 20*(5), 573-585. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/ifstrj.2024.87010.1316
Revised:	12.06.2024	
Accepted:	11.08.2024	
Available Online:	21.11.2024	

Introduction

Edible oils constitutes a chief component of human diets in our daily life to supply essential fatty acids, energy, and nutrients to human. The nutritional value of edible oils varies depending on the type of oil, processing methods, extraction techniques, and storage conditions. Generally, edible oils are high in triacylglycerols with minor compositions. The presence of high amount of unsaturated fatty acids in the structure of triacylglycerol leads to a reduced shelf life of oils. This is associated to the undesired lipid oxidation that occurs when unsaturated fatty acids are exposed to light, oxygen, and heat. This is a major concern in food industry as it might result in undesired food quality deterioration involving reduction of nutritional components and off-flavors. The demand for nutritious and healthy animal and vegetable oils has been increased with a growth in population and economic progress. Therefore, researches for functional and nutritious edible oils has gained world attention on the technology to process edible oils. The use of ultrasound as a new technology in food processes is increasing due to its potential for changing materials and processing speed. This technique displays several advantages over conventional techniques in terms of time, energy consumption, and higher output. Ultrasonic processing is used in the food industry for numerous processes on high lipid containing food products in cutting, cooking, homogenization/emulsification, and microbial inactivation. The aim of this study was to investigate the effect of ultrasound time (0, 20, 40 and 60 min) on physicochemical properties of corn oil, soybean oil and kilka fish oil.

Materials and Methods

Commercial kilka fish oil, corn oil and soybean oilwere purchased from local market. All of the chemicals and reagents used were analytical reagent grade. Each oil was poured at 250 ml Beaker and then treated with an ultrasonic probe at a frequency of 20 kHz for a specified period of time. Oil chemical and physical properties such as acid value (mg/g), peroxide value (meq O_2/kg), oxidative stability index (h), thiobarbituric acid value (mg/kg), conjugated diene value (%), fatty acid composition, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and color parameters (L*, a*, b* and ΔE) were determined. Data analysis was done using SPSS software and completely random design.

Results and Discussion

The results of this study showed that with increasing the duration of ultrasound, acid value, peroxide value, TBA value and conjugate diene value, increased and the induction period decreased. On the other hand, ultrasound treatment led to increase palmitic acid, stearic acid, oleic acid, saturated fatty acids (SFA) and monounsaturated fatty acid (MUFA), and decrease linoleic acid, linoleic acid (and palmitoleic acid, eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in kilka fish oil), polyunsaturated fatty acid (PUFA), polyunsaturated fatty acid/saturated fatty acids (PUSFA/SFA), unsaturated fatty acid/saturated fatty acids

https://doi.org/10.22067/ifstrj.2024.87010.1316

(USFA/SFA), Cox value in corn, soybean, and kilka fish oils. Ultrasound did not change the fourier transform infrared spectroscopy but did change some color parameters. Sonication caused an increase in L* (more lightness) of corn oil, a decrease in a* (more greenness) of soybean oil, an increase in b* (more yellowness) of corn and soybean oils, and a decrease in ΔE compared to control samples. Probably, ultrasound causes destruction and isomerization of the double bands of pigments and as a result changes in color indices. According to the results of this study, ultrasound treatment accelerated the oxidation and degradation of oils and as a result, changed some of the physicochemical properties of the oil, which varied according to the type of oil.

Keywords: Corn, Fish, Oil, Soybean, Ultrasound

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
https://ifstrj.um.ac.ir

مقاله پژوهشی
جلد ۲۰، شماره ۵، آذر-دی ۱۴۰۳، ص. ۵۷۳-۵۸۵

اثر زمان فراصوت بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روغن‌های ماهی کیلکا، ذرت و سویا

رضا فرهمندفر[1*] - سمانه فرقانی[2]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۱

چکیده

استفاده از فراصوت به‌عنوان یک تکنولوژی نوین در فرآیندهای غذایی به‌دلیل پتانسیل بالقوه آن در تغییر مواد و سرعت فرآوری، رو به افزایش است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر زمان فراصوت (۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه) پروب با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن‌های ذرت، سویا و ماهی کیلکا بود. خصوصیات روغن‌ها همچون عدد اسیدی، عدد پراکسید، شاخص پایداری اکسایشی، عدد اسید تیوباربیتوریک، عدد دی‌ان مزدوج، ساختار اسید چرب، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و شاخص‌های رنگی مورد آزمون قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد با افزایش مدت زمان فراصوت، عدد اسیدی، عدد پراکسید، عدد اسید تیوباربیتوریک و عدد دی‌ان مزدوج افزایش و دوره القاء کاهش یافت. از طرف دیگر، فراصوت به سبب پدیده کاویتاسیون و تخریب روغن، موجب تغییر پروفایل اسید چرب روغن‌ها نیز شد به‌طوری‌که میزان اسیدهای چرب اشباع (همچون اسید پالمتیک و اسید استئاریک) و تک‌غیراشباع (MUFA) مثل اسید اولئیک در هر سه روغن افزایش و اسیدهای چرب چندغیراشباع (PUFA) شامل اسید لینولئیک و اسید لینولنیک در هر سه روغن و اسید ایکوزاپنتانوئیک و اسید دوکوزاهگزانوئیک در روغن ماهی کاهش پیدا کرد. فراصوت تغییری در گروه‌های عاملی روغن ایجاد نکرد ولی باعث تغییر برخی شاخص های رنگی شد. به‌طور کلی، تیمار فراصوت موجب تسریع در اکسیداسیون و تخریب روغن‌ها و درنتیجه تغییر برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن شد که این تغییرات برحسب نوع روغن، متفاوت بود.

واژه‌های کلیدی: ذرت، روغن، سویا، فراصوت، ماهی

مقدمه

فراصوت[2] روشی جدید در فرآوری مواد غذایی است که امروزه با اهداف مهار و یا جلوگیری از تضییع مواد مغذی و ارتقاء کیفیت محصول و نیز کاهش خطرات میکروبی آن مورد استفاده و توجه قرار گرفته است (Gallo *et al.*, 2018). فراصوت امواجی با همان طبیعت صدا بوده ولی فرکانس بالاتر از حد شنوایی انسان دارد. امواج فراصوت به‌وسیله ارتعاش‌های طولی که فرکانس آنها بالاتر از ۲۰۰۰۰ دور بر ثانیه است، ایجاد می‌شوند. این امواج برای انتشار نیاز به محیط مادی دارند و این یکی از وجه‌های تمایز امواج فراصوت از امواج الکترومغناطیس است (Gallo *et al.*, 2018).

امواج فراصوت به‌عنوان یک فناوری پیشرفته، کاربردهای زیادی در علوم و صنایع مختلف دارد. در واقع امواج فراصوت بر حسب کاربرد به دو نوع تشخیصی و پرقدرت تقسیم می‌شوند (Singla & Sit, 2021). عوامل مختلفی همچون ماهیت ماده مورد آزمایش، خصوصیات مورد اندازه‌گیری، قابلیت دستگاه‌های موجود در بازار و توانایی تغییر و تنظیم متغیرهای آنها، قیمت دستگاه، هزینه‌های نگهداری، سرعت مطلوب، دقت دستگاه، کاربرد دستگاه برای آزمایشگاه یا خط تولید در انتخاب دستگاه فراصوت تأثیرگذارند (Bhargava *et al.*, 2021). زمینه تحقیقاتی و توسعه صنعتی فراصوت در صنایع غذایی به سرعت در حال رشد می‌باشد. زمینه‌های جدید توسعه این فناوری شامل کریستالیزاسیون، فیلتراسیون، استخراج، خشک کردن، هموژنیزاسیون، تردکردن گوشت، اکسیداسیون، استریلیزاسیون، تعیین میزان چربی

۱- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: r.farahmandfar@sanru.ac.ir)
۲- کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، مؤسسه آموزش عالی خزر، محمود آباد، ایران

https://doi.org/10.22067/ifstrj.2024.87010.1316

2- Ultrasound

جامد و غیره می‌باشد (Lee & Martini, Bhargava *et al.*, 2021; 2019; Patrick *et al.*, 2004).

فراصوت منجر به کاهش زمان لازم برای کریستالیزاسیون، کاهش اندازه کریستال، تغییرات مطلوب در بافت و ویسکوالاستیسیته (همانند روغن پالم)، تولید بدطعمی و تشدید واکنش‌های اکسیداسیون (بویژه در فراصوت با شدت بالا) می‌گردد (Patrick *et al.*, 2004; Chemat *et al.*, 2004a). در سال‌های اخیر استفاده از فناوری فراصوت به یک روش مؤثر برای استخراج روغن‌ها و چربی‌های خوراکی تبدیل شده است. وظیفه اصلی این فناوری ایجاد اثر کاویتاسیون[1] می‌باشد. پیش‌تیمار فراصوت از طریق تخریب دیواره سلولی سبب افزایش راندمان استخراج روغن از دانه‌های روغنی می شود. این مسئله انتقال جرم، نفوذ حلال به سلول و ورود محتویات سلول به حلال را تسریع می کند (Izadifar *et al.*, 2019). به‌عنوان مثال، استخراج روغن از هسته انار با فراصوت، منجر به کاهش زمان استخراج و همچنین بازده استحصال بیشتر (بدون اثرگذاری بر ترکیب اسیدهای چرب) می‌گردد (Goula, 2013). استخراج روغن از مغز گردو با فراصوت باعث جلوگیری از واکنش‌های اکسیداسیون با کاهش عدد پراکسید و اسیدی شد (Rahbar *et al.*, 2017). در استخراج روغن کنجد با فراصوت، وقتی که زمان و فرکانس افزایش یافت، کاهش مؤثری در میزان عدد اسیدی و پراکسید روی داد، البته زمان‌های بالاتر استفاده از فراصوت منجر به وقوع اکسیداسیون گردید (Ashjaee *et al.*, 2018). استخراج روغن کانولا با فراصوت، منجر به افزایش درصد استخراج بدون تأثیر کمی و کیفی بر اسیدهای چرب شد (Samaram *et al.*, 2013).

محققین نشان دادند در فرآیند فراصوت با پروب پیرکس (نسبت به پروب تیتانیوم)، میزان عدد پراکسید، عدد اسیدی و عدد دی‌ان مزدوج، افزایش می‌یابد (Pingret *et al.*, 2013). با افزایش زمان تیمار فراصوت بر روغن آفتابگردان، شاخص‌های اکسایشی همچون عدد پراکسید افزایش یافت که علت آن را می‌توان به میزان بالای اسیدهای چرب چند غیراشباعی همچون اسید لینولئیک (که نسبت به اکسیداسیون حساس است) نسبت داد (Halim & Thoo, 2018). علاوه بر تأثیرات ذکر شده تأثیرات دیگری نیز مورد توجه می‌باشد. امروزه در روش‌های رنگبری نوین سعی بر آن است که با کاهش دما و زمان فرآیند رنگبری ضمن افزایش راندمان رنگبری و کاهش بیشتر رنگدانه‌های موجود در روغن (کلروفیل و کارتنوئید) کیفیت روغن در حد مطلوبی حفظ شود، که یکی از این روش‌ها بکارگیری فرآیند فراصوت می‌باشد. رنگبری روغن سویا با فراصوت منجر به کاهش زمان مقاومت به اکسیداسیون بدلیل خروج بیشتر ترکیبات آنتی آکسیدانی طبیعی روغن می‌گردد (Abedi *et al.*, 2015). اعمال فراصوت بر روغن آفتابگردان تصفیه شده، منجر به افزایش عدد پراکسید می‌شود (Chemat *et al.*, 2004a).

تغییرات خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن‌ها و چربی‌ها به منبع اولیه روغن‌ها و چربی‌ها (جانوری و گیاهی)، میزان اشباعیت و همچنین شرایط فرآیند فراصوت (زمان، شدت و قدرت) بستگی دارد. از طرف دیگر، در بسیاری از تحقیقات اثر فراصوت بر روغن‌ها زمانی ارزیابی می‌شود که این روغن‌ها به‌عنوان جزئی از غذا یا امولسیون های غذایی، بافت‌های گیاهی یا حیوانی و غیره هستند لذا سایر ترکیباتی که در کنار روغن قرار می‌گیرند، می‌توانند در طی اعمال فراصوت، دارای اثر محافظت کننده یا تخریب کننده بر روغن‌ها باشند. در نتیجه، با توجه به گستردگی منابع گیاهی و حیوانی و همچنین میزان اشباعیت آنها، اطلاعات پایه کمی در مورد اثر فراصوت بر روغن‌ها (خصوصا روغن‌های ذرت، سویا و ماهی) موجود است که این امر احتمالا کاربرهای آتی فرآیند فراصوت را در روغن‌ها محدود می‌سازد. با توجه به مطالب فوق، هدف از این تحقیق بررسی تأثیر زمان فراصوت بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن‌هایی با درجه‌های غیراشباعی مختلف (ماهی کیلکا، ذرت و سویا) بود.

مواد و روش‌ها

مواد

در ابتدا، روغن‌های تصفیه شده ذرت، سویا و ماهی قبل از افزودن هر نوع آنتی‌اکسیدان از کارخانه تهیه شد. کلیه مواد شیمیایی و حلال‌های مصرفی از شرکت‌های مرک آلمان و سیگما الدریچ آمریکا خریداری شدند.

تیمار فراصوت

هر یک از روغن‌ها، به میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و سپس توسط دستگاه فراصوت پروب (مدل HD3200، شرک باندلین، آلمان) با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و توان ۹۰ و پروب KE 76 (۰/۷ ثانیه پالس روشن و ۰/۳ ثانیه پالس خاموش)، تحت تیمار در مدت زمان‌های مشخص (۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه) قرار گرفت. دمای ۲۵ °C درطول مدت اعمال فراصوت به کمک سیرکولاتور با چرخش مداوم آب در بین دو جداره محفظه فراصوت دهی، حفظ شد.

عدد اسیدی

عدد اسیدی به روش تیتراسیون روغن محلول در حلال الکل- کلروفرم و در حضور معرف فنول فتالئین با محلول هیدروکسید پتاسیم ۰/۱ نرمال و بر اساس استاندارد AOCS، به شماره Ca 5a-40 انجام شد (AOCS, 1998). برای تهیه پتاس الکلی، ۵ تا ۱۰ گرم پتاس با

1- Cavitation

۱ تا ۱/۵ لیتر اتانول ۹۵ درصد مخلوط شد. مقداری فویل آلومینیوم ریز شده نیز به محلول اضافه گردید. سپس به‌مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه در حمام آب جوش، عملیات رفلوکس کردن محلول صورت گرفت. پس از آن، الکل تقطیر و در ظرف شیشه‌ای تمیز جمع‌آوری شد و ۴۰ گرم هیدرکسید پتاسیم در یک لیتر الکل تقطیر شده، حل و محلول پتاس الکلی حاصل شد. در مرحله بعد، ۱۰ گرم نمونه داخل ارلن مایر توزین و به آن ۵۰ میلی‌لیتر حلال اتانل الکل-کلروفرم (نسبت مساوی) اضافه گردید. سپس، نمونه با محلول پتاس الکلی ۰/۱ نرمال در حضور معرف فنل فتالئین تیتر شد. عدد اسیدی از رابطه زیر بدست آمد:

$$Acid\ value = \frac{N \times V \times 56.1}{W} \quad (۱)$$

که در آن W وزن نمونه (g)، V حجم محلول هیدروکسید پتاسیم (ml)، N نرمالیته محلول هیدروکسید پتاسیم می‌باشد.

عدد پراکسید

عدد پراکسید به روش تیتراسیون با استفاده از اسید استیک-کلروفرم طبق استاندارد AOCS (به شماره Cd 8-53) انجام شد (AOCS, 1998). ۵ گرم روغن در ارلن مایر دربدار ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و سپس به آن ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک-کلروفرم (۳ قسمت استیک اسید+۲ قسمت کلروفرم) اضافه و سپس تکان داده شد. ۰/۵ میلی‌لیتر محلول اشباع یدور پتاسیم ۱۵٪ به آن اضافه گردید و ۱ دقیقه در مکان تاریک قرار گرفت. سپس در حالی‌که به شدت محلول تکان داده می‌شد، با محلول تیوسولفات سدیم ۰/۱ نرمال تیتر شد تا رنگ زرد ناپدید گردد و در این موقع ۰/۵ میلی‌لیتر محلول نشاسته ۱٪ به آن اضافه و تیتر ادامه یافت تا تغییر رنگ حاصل شود. عدد پراکسید بر اساس فرمول زیر بدست آمد:

$$Peroxide\ value = \frac{N \times V \times 1000}{W} \quad (۲)$$

که در آن W وزن نمونه (g)، V حجم محلول تیوسولفات سدیم (ml)، N نرمالیته محلول تیوسولفات سدیم می‌باشد.

شاخص پایداری اکسایشی

برای اندازه‌گیری شاخص پایداری اکسایشی[1] (OSI)، ۳ گرم نمونه در دستگاه رنیسمت مدل ۷۴۳ (متروم، سوئیس) با دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و سرعت جریان هوای ۱۵ لیتر بر ساعت قرار گرفت. در نهایت دوره القاء (ساعت) اکسیداسیون نمونه‌ها بدست آمد.

1- Oxidative stability index

عدد اسید تیوباربیتوریک

عدد اسید تیوباربیتوریک بر اساس استاندارد AOCS به شماره Cd 19-90 انجام گردید (AOCS, 1998). ۲۰۰ میلی‌گرم نمونه به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری انتقال و با ۱-بوتانل به حجم رسانده شد. سپس بالن‌ها به مدت ۱ دقیقه همزده شد و ۵ میلی‌لیتر از محلول فوق به لوله‌های خشک دربدار منتقل و به آن ۵ میلی‌لیتر معرف اسید تیوباربیتوریک[2] (TBA) اضافه شد. معرف TBA با استفاده از حل کردن ۲۰۰ میلی‌گرم پودر TBA در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال ۱-بوتانل آماده شد. لوله‌های دربدار در حمام آب با دمای ۹۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس مقدار جذب نمونه‌ها در ۵۳۰ نامتر در مقابل شاهد خوانده شد. مقدار TBA بر حسب میلی‌گرم مالون‌دی آلدئید در کیلوگرم براساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$TBA\ value = \frac{50 \times (A_s - A_b)}{200} \quad (۳)$$

As= میزان جذب نمونه در طول موج مذکور

Ab= میزان جذب شاهد در طول موج مذکور

عدد دی‌ان مزدوج

نمونه روغن به نسبت ۱:۶۰۰ با هگزان (گرم به میلی‌لیتر) رقیق شد. سپس جذب نمونه رقیق شده در طول موج ۲۳۴ نانومتر خوانده شد. جذب شاهد نیز با خواندن جذب هگزان به دست آمد. مقدار ترکیبات دی‌ان مزدوج از فرمول زیر محاسبه شد:

$$CDV = \frac{A \times 600 \times 1000}{29000} \quad (۴)$$

که A جذب نمونه در طول موج ۲۳۴ نانومتر منهای جذب شاهد است. عدد ۶۰۰، رقت نمونه در هگزان و عدد ۲۹۰۰۰ ضریبی ثابت است (Saguy *et al.*, 1996).

تعیین نوع اسیدهای چرب

ساختار اسید چرب نمونه روغن به‌وسیله کروماتوگرافی گاز-مایع[3] تعیین شد و بر اساس درصد نسبی سطوح پیک‌ها گزارش شد. استرهای متیل اسیدهای چرب[4] با اختلاط روغن در هگزان (۰/۳ گرم در ۷ میلی‌لیتر) با ۷ میلی‌لیتر هیدرکسید پتاسیم متانولی (۲ نرمال) در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۱۰ دقیقه تهیه شدند. استر اسیدهای چرب با کروماتوگراف HP-5890 (هیولت-پاکارد، آمریکا) مجهز به ستون‌های موبینه CP-FIL88 شیشه‌ای سیلیکا (۶۰ متر طول، ۰/۲۲ میلی‌متر قطر داخلی، ۰/۲ میکرومتر ضخامت لایه داخلی) و آشکارساز یونی شعله‌ای[5] شناسایی گردید. گاز نیتروژن به‌عنوان گاز

2- Thiobarbituric acid
3- Gas-liquid chromatography
4- Fatty acid methyl esters (FAME)
5- Flame-ionization detection (FID)

حامل با سرعت جریان ۰/۷۵ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. دمای آون، بخش تزریق و آشکارساز به‌ترتیب ۱۹۸، ۲۸۰ و ۲۵۰ درجه سلسیوس بود.

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز[1] (FTIR)

آنالیز FTIR مربوط به نمونه‌های روغن با استفاده از دستگاه اسپکترومتر FT-IR (مدل ۵۷۰۰، نیکولت، آمریکا) متصل به دتکتور تری گلیسین سولفات دناتوره[2] (DTGS) انجام شد.

رنگ‌سنجی

رنگ نمونه‌های روغن با استفاده از دستگاه لاویباند با مشخصات $5_{1/4}$ Tintometer model F طبق استاندارد AOCS به شماره Cc 13e-92 انجام گرفت. شاخص‌های موردنظر L^*، a^* و b^* بود (AOCS, 1998). تغییرات کلی رنگ (ΔE) طبق رابطه زیر محاسبه شد:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (۴)$$

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ و طرح کاملا" تصادفی انجام گرفت. مقایسه میانگین‌های حاصل از سه تکرار با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام گرفت.

نتایج و بحث

اثر زمان فراصوت بر خصوصیات شیمیایی روغن‌ها

جدول ۱، خصوصیات شیمیایی روغن‌های ذرت، سویا و ماهی همچون عدد اسیدی، عدد پراکسید، دوره القاء، عدد TBA و عدد دی‌ان مزدوج را نشان می‌دهد. در عدد اسیدی روغن‌های مورد بررسی، اختلاف معنی‌دار (p<۰/۰۵) مشاهده شد به‌طوری‌که روغن ماهی با ۶۰ دقیقه فراصوت و روغن سویا شاهد به‌ترتیب بیشترین و کمترین عدد اسیدی را داشتند. نتایج نشان داد که افزایش زمان فراصوت منجر به افزایش اسیدهای چرب آزاد و درنتیجه روند صعودی عدد اسیدی در نمونه‌های روغن گردید. اسیدهای چرب آزاد جزء ترکیبات کم مقدار روغن‌ها بوده و با هیدرولیز تری‌گلیسریدها در روغن‌ها افزایش می‌یابند (Farahmandfar & Asnaashari, 2017). احتمالا فراصوت با ایجاد کاویتاسیون و حرارت‌های نقطه‌ای، باعث شکستن پیوندهای استری و تخریب تری‌گلیسریدهای روغن می‌گردد (Chemat et al., 2011; Virot et al., 2010). مکانیسم اصلی امواج فراصوت به پدیده کاویتاسیون مربوط می‌شود که به موجب آن، حباب‌های بسیار ریزی در توده مایع تشکیل شده و به سرعت تا یک اندازه بحرانی رشد می‌کنند و سپس منفجر می‌گردند. انفجار این حباب‌ها، اغلب با آزاد شدن مقدار زیادی انرژی همراه است که به شکل تنش برشی به محیط اطراف اعمال می‌شود. افزون بر این، انفجار حباب‌ها باعث ایجاد اغتشاشات شدید موضعی و تلاطم‌های گرداب گونه شده که از این طریق انتقال جرم را افزایش می‌دهد (Izadifar et al., 2019). شایان ذکر است که مطالعات انجام شده توسط محققان مختلف مشخص ساخته است که انفجار حباب‌ها در مجاورت ذرات جامد نامتقارن می‌باشد به‌طوری‌که موجب می‌شود جریانی از مایع با سرعت بسیار زیاد به سمت سطح ذرات کشیده شود. اصابت این میکروجت‌ها به سطح باعث سایش، شکستگی و تخریب آن می‌گردد (Izadifar et al., 2019). لازم به ذکر است که اسیدهای چرب آزاد منجر به کاهش کشش سطحی و درنتیجه افزایش نرخ انتقال اکسیژن در سطح روغن شده و در نهایت باعث تشدید اکسیداسیون روغن می‌گردد (Farahmandfar & Asnaashari, 2017). محققین گزارش دادند اعمال فراصوت بر روغن آفتابگردان باعث افزایش اسیدهای چرب آزاد می‌گردد (Chemat et al., 2004b). محققین مختلف دیگر نیز دریافتند با افزایش زمان فراصوت، مقدار اسیدهای چرب آزاد روند صعودی به خود می‌گیرد (Pingret et al., 2013; Moghimi et al., 2018).

فراصوت باعث اختلاف معنی‌داری (P<۰/۰۵) در عدد پراکسید نمونه‌های روغن ذرت، سویا و ماهی شد به‌طوری‌که در روغن ذرت با ۴۰ دقیقه و در روغن سویا و ماهی با ۶۰ دقیقه فراصوت، بیشترین میزان عدد پراکسید مشاهده شد (جدول ۱). به‌طور کلی، افزایش زمان فراصوت منجر به افزایش عدد پراکسید نمونه‌ها گردید. عدد پراکسید جهت بررسی میزان هیدروپراکسیدها و پراکسیدهای حاصل از مرحله اول اکسیداسیون لیپیدها بکار می‌رود. روغن‌های دارای عدد پراکسید بالاتر ناپایدار بوده و سریع مورد تخریب قرار می‌گیرند. در اکسیداسیون لیپیدها، افزایش اولیه در میزان پراکسید هم راستا با تولید کم ترکیبات فرار انجام می‌شود (Farahmandfar & Asnaashari, 2017). افزایش در محصولات اولیه اکسیداسیون همراه با افزایش میزان عدد پراکسید نمونه‌ها می‌باشد، که احتمالا" بدلیل تاثیر کاویتاسیون حاصل از فراصوت است (Chemat et al., 2004a). محققین دریافتند کاویتاسیون از طریق افزایش دما، منجر به اکسیداسیون لیپیدها و در نتیجه باعث تولید رادیکال‌های آزاد و دیگر ترکیبات و لذا تخریب روغن می‌گردد (Chemat et al., 2004a; Hosseini et al., 2015). نتایج مشابه در زمینه تأثیر زمان فراصوت بر عدد پراکسید این پژوهش، موجود است (Pingret et al., 2013; Halim & Thoo, 2018).

شاخص پایداری اکسایشی (دوره القاء) عبارت است از مدت زمان لازم جهت گسترش تندی قابل اندازه‌گیری در روغن‌ها و چربی‌ها که می‌تواند به‌عنوان معیاری جهت مقایسه فساد روغن‌ها مورد استفاده قرار

1- Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
2- Deuterated triglycine sulfate

گیرد. در آزمون رنسیمت، تشکیل اسیدهای آلی فرار ۱ الی ۳ کربنه (خصوصاً اسید فرمیک) در طی اکسایش حرارتی موجب تغییرات در هدایت الکتریکی می‌شود. هنگامی که هدایت الکتریکی به سرعت افزایش می‌یابد، نقطه پایان کار است و آن را به‌عنوان شاخص پایداری اکسایشی (OSI) و برحسب ساعت گزارش می‌دهند. آزمون رنسیمت در دماهای مختلفی (۱۰۰ تا ۱۴۰ درجه سلسیوس) انجام می‌شود. در بین ویژگی‌های کیفی روغن‌ها و چربی‌های خوراکی، پایداری اکسایشی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. آزمون‌های تسریع شده بررسی پایداری اکسایشی، سرعت فرآیندهای اکسایشی طبیعی را افزایش می‌دهند و ابزار کنترل کیفی مهمی برای تعیین عمر انباری محصول می‌باشند (Farahmandfar & Asnaashari, 2017 ; Farahmandfar et al., 2018). نتایج جدول ۱، نشان داد که اختلاف معنی‌داری در شاخص پایداری اکسایشی نمونه‌ها وجود دارد (P<۰/۰۵). میزان دوره القاء در روغن‌های ذرت، سویا و ماهی به ترتیب در محدوده ۲۰/۱۵ الی ۱۸/۴۰ ساعت، ۱۴/۱۴ الی ۱۲/۶۵ ساعت و ۱/۱۳ الی ۰/۴۴ ساعت بود. در هر روغن، نمونه‌های کنترل بیشترین و نمونه‌های ۶۰ دقیقه فراصوت‌دهی شده کمترین دوره القاء را از خود نشان دادند به‌طوری‌که می‌توان گفت با افزایش مدت زمان فراصوت، میزان اسیدهای آلی فرار افزایش و درنتیجه میزان دوره القاء به شدت کاهش می‌یابد (P<۰/۰۵). محققین گزارش دادند با افزایش دامنه فراصوت بر روغن‌های زیتون، آفتابگردان، کنجد و تالو اولئین، میزان دوره القاء کاهش می‌یابد (Hosseini et al., 2015).

پیشرفت اکسیداسیون لیپیدها با عدد TBA سنجیده می‌شود و همچنین عدد TBA و عدد پراکسید در زمینه بررسی کیفی لیپیدها در سیستم‌های غذایی جهت کنترل اکسیداسیون دارای اهمیت زیادی می‌باشند. عدد TBA به‌منظور بررسی تخریب روغن‌ها به محصولات ثانویه اکسیداسیون به کار می‌رود. مهمترین ترکیب فعال در زمینه عدد TBA، مالون‌دی‌آلدئید است بطوری‌که این آلدئید مربوط به تولیدات محصولات ثانویه اکسیداسیون می‌باشد (Farahmandfar & Asnaashari, 2017). جدول ۱ نشان داد که اختلاف معنی‌داری (P<۰/۰۵) در عدد TBA نمونه‌ها وجود دارد و روغن ماهی تیمار شده به‌مدت ۶۰ دقیقه (۱/۶۲mg/kg) بیش‌ترین و روغن ذرت شاهد (۰/۰۹mg/kg) کمترین مقدار TBA را به خود اختصاص داد. مدت اعمال فراصوت منجر به افزایش میزان عدد TBA نمونه‌ها شد که علت آن را می‌توان بر تأثیرات فراصوت بر اکسیداسیون روغن‌ها نسبت داد. محققین اثرات مشابه فراصوت بر محصولات ثانویه اکسیداسیون روغن آفتابگردان (Pingret et al., 2013) و روغن دانه کدو تنبل (Hernández-Santos et al., 2016) را گزارش دادند. احتمالا حضور آلدئیدها باعث بدطعمی و بدبویی در روغن‌ها می‌گردد (Halim & Thoo, 2018). محققین دریافتند وقتی روغن آفتابگردان تحت فراصوت قرار می‌گیرد، تغییراتی در خصوصیات حسی و ارگانولپتیکی (توسعه طعم ماهی، آرومای فلزی و ...) بدون تغییر در حالت ظاهری روغن ایجاد می‌گردند (Chemat et al., 2004a).

جدول ۱ نشان داد که میزان عدد دی‌ان مزدوج در روغن‌های ذرت، سویا و ماهی به‌ترتیب در محدوده ۰/۲۴ الی ۱/۳۲، ۰/۱۹ الی ۰/۳۹ و ۶/۵۳ الی ۶/۸۱ درصد قرار داشت. نتایج نشان داد که روغن ماهی با ۶۰ دقیقه فراصوت و روغن سویا کنترل به‌ترتیب بیشترین و کمترین عدد دی‌ان مزدوج را داشتند. به‌طور کلی، افزایش زمان فراصوت موجب افزایش تبدیل ایزومریزاسیون دی‌ان غیرمزدوج به دی‌ان مزدوج شد. محققین نشان دادند رابطه مستقیمی میان عدد پراکسید و عدد دی‌ان مزدوج وجود دارد به‌طوری‌که تشکیل محصولات اولیه اکسیداسیون (پراکسید و دی‌ان مزدوج) با افزایش تیمار فراصوت، روند صعودی به خود می‌گیرد (Halim & Thoo,Pingret et al., 2013; 2018; Hosseini et al., 2015). این تغییرات در شاخص‌های اکسیداسیون تأیید می‌کند که فراصوت باعث افزایش سریع در محصولات اولیه اکسیداسیون می‌شود. فراصوت باعث پدیده کاویتاسیون می‌شود که در آن با فروپاشی حباب‌ها، نقاط داغ موضعی با دما و فشار بالا (به‌ترتیب $^{\circ}C$ ۵۰۰۰ و MP ۵۰۰) به وجود می‌آیند. این شرایط باعث افزایش نیروهای برشی و رهاسازی رادیکال‌های آزاد و درنتیجه تسریع اکسیداسیون می‌شود (Pandit et al., 2021).

اثر زمان فراصوت بر ساختار اسید چرب

ساختار اسید چربی روغن‌های مختلف را می‌توان بر اساس درجه غیراشباعی زنجیره هیدروکربنی به انواع اشباع[1] (SFA) همچون اسید مریستیک (۱۴:۰)، اسید پالمتیک (۱۶:۰)، اسید مارگاریک (۱۷:۰)، اسید استئاریک (۱۸:۰)، اسید آراشیدیک (۲۰:۰)، اسید بهنیک (۲۲:۰) و اسید لیگنوسریک (۲۴:۰) و غیراشباع[2] (USFA) تقسیم کرد. اسیدهای چرب غیراشباع شامل اسیدهای چرب تک غیراشباع[3] (MUFA) مانند اسید پالمیتوئلیک (۱۶:۱)، اسید اولئیک (۱۸:۱) و چند غیراشباع[4] (PUFA) همچون اسید لینولئیک (۱۸:۲) و اسید آلفا-لینولنیک (۱۸:۳)، اسید ایکوزاپنتانوئیک[5] (EPA) و اسید دوکوزاهگزانوئیک[6] (DHA) بودند (Farahmandfar et al., 2018). روند تغییرات انواع اسیدهای چرب، اسید چرب اشباع، اسید چرب تک-غیراشباع، اسید چرب چندغیراشباع، اسید چرب غیراشباع، نسبت اسید چرب چندغیراشباع به اشباع، نسبت اسید چرب غیراشباع به اشباع،

1- Saturated fatty acids
2- Unsaturated fatty acid
3- Monounsaturated fatty acid
4- Polyunsaturated fatty acid
5- Eicosapentaenoic acid
6- Docosahexaenoic acid

نسبت اسید چرب تک‌غیراشباع به چندغیراشباع و عدد کوکس[1] روغن‌های سویا، ذرت و ماهی طی اعمال فراصوت در جدول‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. در بررسی اسیدهای چرب روغن‌ها مشاهده شد که در روغن ذرت، اسید لینولئیک (۴۹/۷۴ درصد)، اسید اولئیک (۳۳/۵۱ درصد)، اسید پالمتیک (۱۲/۰۰ درصد) و اسید استئاریک (۲/۱۰ درصد) و در روغن سویا، اسید لینولئیک (۵۱/۸۰ درصد)، اسید اولئیک (۲۵/۲۰ درصد)، اسید پالمتیک (۹/۴۰ درصد) و اسید لینولنیک (۵/۱۳ درصد) و در روغن ماهی، اسید اولئیک (۲۶/۴۲ درصد)، اسید پالمتیک (۱۸/۰۰ درصد)، اسید پالمیتولئیک (۹/۲۱ درصد)، DHA (۷/۵۱ درصد) و EPA (۷/۲۰ درصد) بیشترین فراوانی اسیدهای چرب را به خود اختصاص دادند. ساختار نمونه‌های مورد مطالعه مطابق با مقالات محققین بود (Naseri *et al*., 2013; Kim *et al*., 2010; Najafi *et al*., 2012; Nosratpour *et al*., 2017). تفاوت در اسید پالمتیک، اسید استئاریک، اسید اولئیک، اسید لینولئیک، اسید لینولنیک و غیره روغن‌های ذرت، سویا و ماهی وجود داشت. روغن سویا دارای بیشترین میزان اسید استئاریک، اسید لینولئیک، اسید لینولنیک، PUFA، PUFA/SFA، USFA/SFA و عدد کوکس و روغن ذرت دارای بیشترین اسید اولئیک و USFA بود. از طرف دیگر، اسید پالمتیک، اسید پالمیتولئیک، EPA، DHA و شاخص SFA و MUFA در روغن ماهی بیشتر از سایر روغن‌های مورد بررسی بود.

نتایج نشان داد که فراصوت بر ترکیب روغن‌های ذرت، سویا و ماهی تأثیرگذار است، به‌طوری‌که پس از ۶۰ دقیقه اعمال فراصوت در روغن‌های ذرت و سویا، میزان اسید لینولئیک، اسید اولئیک، اسید پالمتیک، اسید استئاریک و اسید لینولنیک به‌ترتیب کاهش، افزایش، افزایش، افزایش و کاهش یافت. در روغن ماهی، میزان اسید اولئیک، اسید پالمتیک، اسید پالمیتولئیک، اسید لینولئیک، DHA و EPA به‌ترتیب افزایش، افزایش، کاهش، کاهش، کاهش و کاهش یافت. پایداری اکسایشی روغن به عوامل مختلفی همچون حرارت، فشار اکسیژن، فلزات سنگین (یون‌های آهن و مس)، ترکیبات آهن‌دار (هموگلوبین و میوگلوبین)، سطح تماس، ساختار شیمیایی و غیره وابسته است و غیراشباعیت روغن‌ها عامل مهمی در پیشرفت سرعت اکسایش محسوب می‌گردد (Johnson & Decker, 2015). اسید لینولئیک و اسید آلفا-لینولنیک به‌ترتیب با داشتن دو و سه پیوند دوگانه، درجه‌های غیراشباعی بالایی دارند لذا می‌توانند شاخص‌های PUFA، USFAT، PUFA/SFA، USFA/SFA، MUFA/PUFA و شاخص کوکس را تحت تأثیر قرار دهند. اسید لینولئیک و اسید آلفا-لینولنیک با افزایش مدت زمان فراصوت، روند نزولی به خود گرفتند. لذا PUFA، USFA و شاخص کوکس نیز کاهش یافتند. این بدان معنا است که در اثر اکسایش، مقدار اسیدهای چرب چند غیراشباع ۱۸ کربنه شامل اسید لینولئیک و اسید لینولنیک در اثر پدیده کاویتاسیون حین فرآیند اولتراسوند، تخریب می‌شوند. از طرف دیگر، به‌دلیل حساسیت اسیدهای چرب غیراشباع بلند زنجیر به اکسایش، روغن ماهی در فرآیند اولتراسوند بیش از سایر روغن‌ها مستعد تخریب است و ارزش تغذیه‌ای بالایی که به سبب این اسیدهای چرب ارزشمند دارد، کاهش می یابد. حسینی و همکاران (Hosseini *et al*., 2015) به بررسی فرآیند اولتراسوند بر روغن زیتون، کنجد و اولئین پیه گاو پرداختند و به نتایج مشابهی دست یافتند. همچنین، گات و همکاران (Gutte *et al*., 2015) نیز از فرآیند اولتراسوند برای استخراج روغن بذر کتان استفاده کردند. نتایج حاصل حاکی از آن بود که استخراج با فرآیند اولتراسوند موجب کاهش اسید پالمتیک و اسید استاریک شد، درحالی‌که در سایر اسیدهای چرب اشباع تغییری مشاهده نگردید. همچنین، اسیدهای چرب تک غیراشباع و چند غیراشباع در اثر تیمار اولتراسوند افزایش یافتند.

FTIR

طیف‌سنجی FTIR یک روش سریع و غیر مخرب با حداقل زمان آماده‌سازی نمونه است و به‌عنوان یک روش مؤثر تحلیلی، برای کنترل وضعیت اکسایشی روغن‌ها کاربرد دارد. به‌عبارتی دیگر، این آزمون به‌عنوان ابزاری تشخیصی مؤثر جهت شناسایی گروه‌های عاملی مطابق با فرکانس ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند است (Valand *et al*., 2020; Peer *et al*., 2017). طیف‌های FTIR سه نمونه روغن ذرت، سویا و ماهی پیش‌تیمار شده با فرآیند فراصوت در مدت زمان ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دامنه عدد موج ۳۶۵۰-۶۵۰ cm^{-1} در شکل ۱ نشان داده شده است. هر سه نمونه روغن (ذرت، سویا و ماهی) نوارهای جذبی IR ناشی از ارتعاش‌های کششی مولکولی در نواحی ۱۰۹۶ cm^{-1} و ۱۱۶۳ (ارتعاشات کششی پیوند C-O یا C-O-C (نشان‌دهنده حضور هیدروکربن‌های آلیفاتیک))، ناحیه ۱۴۶۱ cm^{-1} (ارتعاشات کششی پیوند C-H (به شکل گروه‌های متیل $-CH_3$ و متیلن $(-CH_2-)$))، ناحیه ۱۷۴۵ cm^{-1} (ارتعاشات گروه کربونیل C=O (نشان‌دهنده ارتعاشات کششی استرهای لیپیدی)) و نواحی cm^{-1} ۲۸۵۲، ۲۹۲۳ و ۳۰۰۹ نشان‌دهنده حضور ارتعاشات کششی متقارن پیوند C-H به شکل گروه‌های متیل $-CH_3$ در اسیدهای چرب را از خود نشان دادند. مطابق گزارش محققین (Valand *et al*., 2020)، پلی‌مورفیسم لیپید را می‌توان در دامنه عدد موج کوتاه تجزیه و تحلیل کرد. پلی‌مورفیسم لیپید در هر سه روغن ذرت، سویا و ماهی در نواحی ۱۰۹۶ cm^{-1} و ۱۱۶۳ تحت تأثیر ارتعاشات کششی متقارن به شکل حلقه‌های مختلف شش ضلعی بود. نتایج حاصل از تجزیه مؤلفه‌های اصلی ناحیه طیفی IR و ارتعاشات کششی مولکول هر سه نمونه روغن ذرت، سویا و ماهی وجود همپوشانی نوارهای جذبی IR به‌دلیل شباهت ساختاری شیمیایی (اسید لینولنیک (C=O)، اسید لینولئیک

1- Cox value

(C=O)، اولئیک (C-H) و پالمتیک (C-H) به شکل گروه‌های متیل – CH_3 و متیلن ($–CH_2–$)) و ترکیب اسید چرب (تری‌آسیل‌گلیسرول) روغن‌ها را نشان داد. تفاوت‌ها و شباهت‌های منسجم در طیف‌های IR به ترکیبات مختلف اجزاء دو روغن نسبت داده شدند که عمدتاً از تری‌آسیل‌گلیسرول تشکیل شده است (Valand *et al.*, 2020; Jamwal *et al.*, 2020). روهمن و من (Rohman & Man, 2010) دریافتند تری‌گلیسریدها اجزای مهم در روغن‌ها و چربی‌ها می‌باشند.

در نتیجه پیک‌ها و طیف‌ها مربوط به تری گلیسریدها می‌باشند که در نتیجه نتایج مربوط به شباهت دو نمونه روغن (هم‌پوشانی طیف‌ها) می‌تواند بدلیل شباهت ساختار شیمیایی در روغن‌ها می‌باشد که در این زمینه می‌توان به شباهت ترکیب اسیدهای چرب روغن‌ها اشاره کرد. برخی پژوهش‌ها نتایج مشابهی با این تحقیق داشته‌اند (Sherazi *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015).

جدول ۱- تأثیر فراصوت بر شاخص‌های اکسیداسیون روغن‌های خوراکی مختلف

Table 1- Effect of ultrasound on the oxidation indices of different edible oils

روغن Oil	زمان Time (min)	عدد اسیدی Acid value (mg/g)	عدد پراکسید Peroxide value (meq O_2/kg)	دوره القاء Induction period (h)	عدد TBA TBA number (mg/kg)	دی ان مزدوج Conjugated diene (%)
ذرت Corn	Control	0.29 ± 0.04 f	3.21 ± 0.25 e	20.15 ± 0.01 a	0.09 ± 0.00 f	0.24 ± 0.01 i
	20	0.31 ± 0.05 e	3.45 ± 0.50 e	19.14 ± 0.00 b	0.17 ± 0.10 f	0.31 ± 0.01 g
	40	0.33 ± 0.05 d	11.31 ± 0.42 a	18.80 ± 0.00 c	0.42 ± 0.46 c	1.32 ± 0.00 d
	60	0.34 ± 0.06 d	7.39 ± 0.54 c	18.40 ± 0.02 d	0.48 ± 0.00 c	1.15 ± 0.00 e
سویا Soybean	Control	0.27 ± 0.00 g	2.44 ± 0.51 f	14.14 ± 0.00 e	0.19 ± 0.00 f	0.19 ± 0.00 j
	20	0.29 ± 0.01 f	2.99 ± 0.49 f	13.49 ± 0.01 f	0.24 ± 0.01 e	0.24 ± 0.00 i
	40	0.32 ± 0.01 d	3.67 ± 0.25 e	12.87 ± 0.01 g	0.30 ± 0.03 d	0.28 ± 0.00 h
	60	0.34 ± 0.02 d	4.99 ± 0.00 d	12.65 ± 0.00 h	0.38 ± 0.06 c	0.39 ± 0.00 f
ماهی Fish	Control	2.32 ± 0.02 c	2.46 ± 0.49 f	1.13 ± 0.02 i	0.64 ± 0.00 b	6.53 ± 0.04 b
	20	2.38 ± 0.01 b	4.30 ± 0.57 d	0.75 ± 0.02 j	1.12 ± 0.35 b	6.53 ± 0.00 c
	40	2.42 ± 0.00 a	9.95 ± 0.97 b	0.55 ± 0.03 k	1.44 ± 0.52 a	6.62 ± 0.03 b
	60	2.45 ± 0.00 a	11.93 ± 0.01 a	0.44 ± 0.01 k	1.62 ± 0.50 a	6.81 ± 0.05 a

* عدد TBA = عدد اسید تیوباربیتوریک

* حروف کوچک مشابه در هر ستون، نشان‌دهنده عدم وجود اختلاف معنی‌دار است (p< ۰/۰۵).

* TBA number = Thiobarbituric acid number

* Similar lowercase letters in each column indicate the absence of significant differences (p<0.05).

جدول ۲- تأثیر فراصوت بر ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های خوراکی مختلف

Table 2- The effect of ultrasound on the composition of fatty acids of different edible oils

روغن Oil	ذرت Corn				سویا Soybean				ماهی Fish			
Time (min) زمان	0	20	40	60	0	20	40	60	0	20	40	60
Fatty acid اسیدچرب												
C 16:0	12.00	12.57	12.81	12.93	9.40	10.47	10.30	11.00	18.00	18.04	18.15	18.32
C 16:1									9.21	9.20	8.70	8.44
C 18:0	2.10	2.08	2.32	2.43	3.85	3.87	3.87	4.32	1.90	2.14	2.12	2.13
C 18:1	33.51	33.86	35.75	35.73	25.20	25.36	26.14	26.62	26.42	27.13	27.84	28.33
C 18:2	49.74	48.91	47.59	47.66	51.80	50.88	50.02	49.68	8.23	8.01	7.59	6.86
C 18:3	1.31	1.12	0.80	0.62	5.13	4.76	4.43	3.95	2.15	2.01	1.90	1.72
C 20:5 (EPA)									7.20	6.61	6.25	5.88
C 22:6 (DHA)									7.51	6.43	5.98	5.36

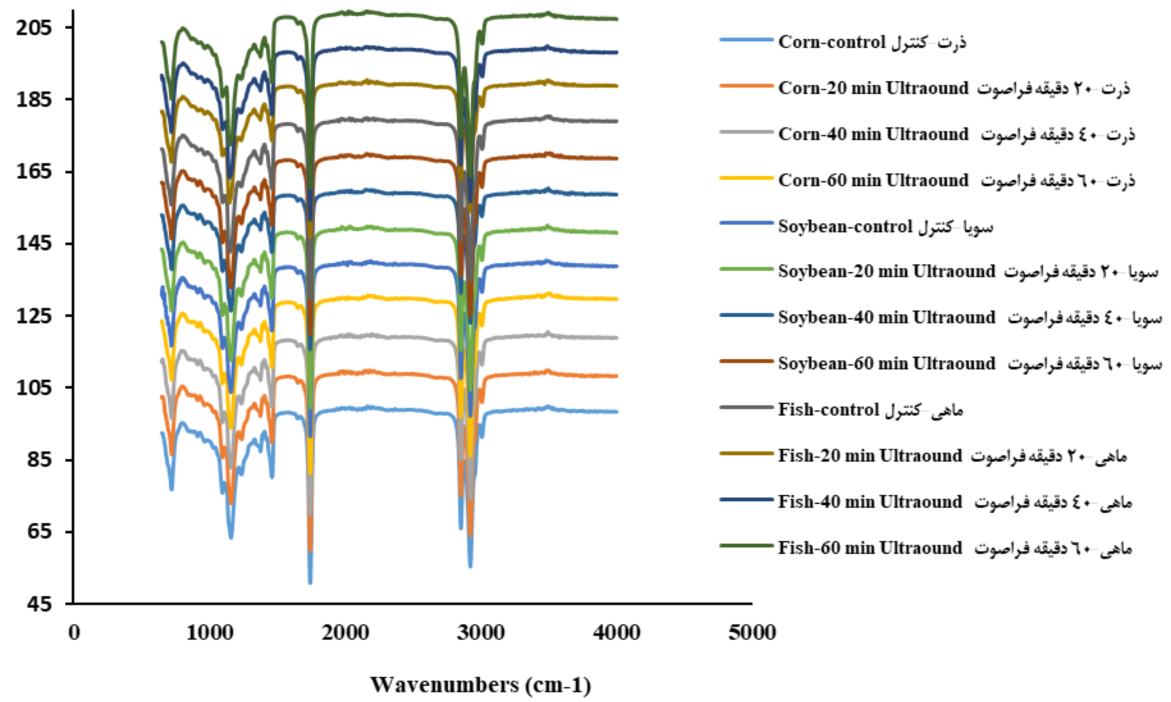
جدول ۳- تأثیر فراصوت بر شاخص‌های اسیدچربی روغن‌های خوراکی مختلف

Table 3- Effect of ultrasound on the fatty acid indices of different edible oils

روغن Oil	ذرت Corn				سویا Soybean				ماهی Fish			
Time (min) زمان	0	20	40	60	0	20	40	60	0	20	40	60
SFA	14.71	15.35	15.60	15.87	14.32	15.31	15.18	16.34	23.70	25.02	25.16	25.71
MUFA	33.71	33.87	35.85	35.85	25.28	25.44	26.22	26.71	35.63	36.33	36.54	36.77
PUFA	51.05	50.03	48.39	48.28	56.93	55.64	54.45	53.63	29.59	27.61	26.21	24.27
USFA	84.76	83.90	84.24	84.13	82.21	81.08	80.67	80.34	65.22	63.94	62.75	61.04
PUFA/SFA	3.47	3.26	3.10	3.04	3.98	3.63	3.59	3.28	1.25	1.10	1.04	0.94
USFA/SFA	5.76	5.47	5.40	5.30	5.74	5.30	5.31	4.92	2.75	2.56	2.49	2.37
Cox value	5.74	5.62	5.43	5.40	6.70	6.52	6.37	6.24	1.58	1.53	1.47	1.36

* SFA = اسید چرب اشباع، MUFA = اسید چرب تک غیراشباع، PUFA = اسید چرب چند غیراشباع، USFA = اسید چرب غیراشباع

* SFA = saturated fatty acid, MUFA = monounsaturated fatty acid, PUFA = polyunsaturated fatty acid, USFA = unsaturated fatty acid



شکل ۱- تأثیر فراصوت بر اسپکتروسکوپی FTIR روغن‌های ذرت، سویا و ماهی

Fig. 1. Effect of ultrasound on FTIR spectroscopy of corn, soybean and fish oils

فضای رنگی *L، *a و *b، مدلی است که توسط کمیسیون بین المللی روشنایی نور (CIE[1]) در سال ۱۹۷۶ و برای توصیف رنگ‌های قابل مشاهده توسط چشم مورد تأیید قرار گرفت. در این مدل رنگی، *L بیان کننده روشنایی (بین صفر تا ۱۰۰)، *a (*a+ قرمزی، *a- سبزی) و *b (*b+ زردی، *b- آبی) در محدوده ۱۲۰- الی ۱۲۰+ می‌باشند و در تحقیقات علمی از آنها استفاده می‌شود (Xu *et al.*, 2015). جدول ۴، شدت رنگ نمونه‌های روغن‌های ذرت، سویا و ماهی را تحت تیمار زمانی فراصوت نشان می‌دهد. اختلاف معنی‌داری در نمونه‌های روغن سویا و ماهی مشاهده گردید (P<۰/۰۵) و تغییرات شاخص‌های رنگی در زمان‌های مختلف فراصوت روند یکنواختی نداشت. مقدار *L، در روغن ذرت فراصوت ۴۰ دقیقه بیشترین (۱۶/۰۹) و کنترل کمترین (۱۲/۹۹)، در روغن سویا فراصوت

1- International commission of Illumination

۲۰ دقیقه بیشترین (۱۵/۰۵) و فراصوت ۴۰ دقیقه کمترین (۱۳/۵۵) و در روغن ماهی فراصوت ۲۰ دقیقه بیشترین (۱۵/۸۱) و فراصوت ۲۰ دقیقه کمترین (۱۲/۴۳) بدست آمد. به‌طور مشخص، فراصوت باعث افزایش *L (روشنایی بیشتر) روغن ذرت، کاهش *a (سبزی بیشتر) روغن سویا، افزایش *b (زردی بیشتر) روغن‌های ذرت و سویا کاهش ΔE نسبت به نمونه‌های شاهد شد (P<۰/۰۵). احتمالاً فراصوت موجب تخریب و ایزومریزاسیون باندهای دوگانه رنگدانه‌ها و درنتیجه تغییرات در شاخص‌های رنگی می‌گردد (Pingret *et al.*, 2013; Yong *et al.*, 2018).

جدول ٤- تأثیر فراصوت بر شاخص‌های رنگی روغن‌های خوراکی مختلف
Table 4- Effect of ultrasound on the color indices of different edible oils

روغن Oil	زمان Time (min)	شاخص‌های رنگی Color indicators L^*	a^*	b^*	ΔE
ذرت Corn	Control	12.99 ± 0.00 e	-1.04 ± 0.15 e	0.99 ± 0.33 e	0.74 ± 0.07 c
	20	14.38 ± 0.50 c	-0.80 ± 0.05 d	1.09 ± 0.08 d	0.59 ± 0.16 c
	40	16.09 ± 0.24 a	-0.90 ± 0.24 d	1.44 ± 0.01 c	0.36 ± 0.13 e
	60	15.26 ± 0.63 b	-1.04 ± 0.52 e	1.44 ± 0.06 c	0.90 ± 0.16 b
سویا Soybean	Control	14.72 ± 0.02 c	-0.49 ± 0.41 a	1.21 ± 0.17 d	0.67 ± 0.14 c
	20	15.05 ± 0.15 b	-0.71 ± 0.58 d	1.12 ± 0.09 d	0.65 ± 0.16 c
	40	13.55 ± 0.04 d	-0.79 ± 0.07 d	1.61 ± 0.72 b	0.92 ± 0.14 b
	60	13.58 ± 0.60 d	-0.94 ± 0.34 d	1.62 ± 0.21 b	0.66 ± 0.09 c
ماهی Fish	Control	13.82 ± 1.14 d	-1.25 ± 0.02 e	3.01 ± 0.09 a	1.12 ± 0.16 a
	20	15.81 ± 0.01 b	0.35 ± 0.21 a	1.31 ± 0.08 c	0.59 ± 0.07 c
	40	12.99 ± 0.26 e	0.07 ± 0.22 b	1.75 ± 0.19 b	0.37 ± 0.28 e
	60	12.43 ± 0.04 f	-0.48 ± 0.33 c	3.66 ± 0.67 a	0.51 ± 0.09 d

* *L نشان‌دهنده روشنایی، *a نشان‌دهنده قرمزی/سبزی، *b نشان‌دهنده زردی/آبی می‌باشد.
* حروف کوچک مشابه در هر ستون، نشان‌دهنده عدم وجود اختلاف معنی‌دار است (p< ۰/۰۵).
* L* indicates brightness, a* indicates redness/greenness, b* indicates yellowness/blueness.
* Similar lowercase letters in each column indicate the absence of significant differences (P<0.05).

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد فراصوت به‌عنوان فرآیندی نوین موجب تغییرات خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن‌های غیراشباع می‌گردد. به‌طور کلی، تیمار فراصوت از طریق پدیده کاویتاسیون موجب تشدید سرعت اکسیداسیون و تخریب روغن‌ها گردید. فراصوت باعث شکستن پیوندهای استری و تخریب تری‌گلیسریدهای روغن و درنتیجه افزایش اسیدهای چرب آزاد شد. از طرف دیگر، تشکیل محصولات اولیه اکسیداسیون همچون پراکسیدها و ترکیبات دی‌ان مزدوج، محصولات ثانویه اکسیداسیون (مثل آلدئیدها و بالارفتن شاخص TBA) و محصولات ثالث اکسیداسیون (در نتیجه کاهش OSI) با افزایش تیمار فراصوت، روند صعودی به خود گرفت. از دیدگاه ساختار اسید چرب، فراصوت موجب افزایش اسید پالمتیک، اسید استئاریک، اسید اولئیک و کاهش اسید لینولئیک، اسید لینولنیک (و اسید پالمیتولئیک، اسید ایکوزاپنتانوئیک و اسید دوکوزاهگزانوئیک در روغن ماهی) در روغن‌های ذرت، سویا و ماهی شد. فراصوت باعث تغییر محسوسی در ساختار شیمیایی (با FTIR) نشد ولی توانست برخی از شاخص‌های رنگی را تغییر دهد. در این مطالعه، اثر فراصوت به‌صورت محدود (فقط در حد زمان فراصوت) بررسی شده است، در حالی‌که با تغییر بقیه متغیرها شاید بتوان به شرایطی رسید که فراصوت اثر تخریبی خیلی کمی داشته باشد. فراصوت می‌تواند باعث تخریب روغن‌ها گردد و درجه تخریب آن به عواملی همچون زمان فراصوت و نوع روغن بستگی دارد. بنابراین، شرایط فراصوت در فرآوری روغن باید بهینه‌سازی شود تا علاوه بر کمک به راندمان و هدفی که آن فرآیند دارد، کمترین آسیب به روغن وارد شود.

میزان مشارکت

رضا فرهمندفر: مدیریت پروژه و داده‌ها، نوشتن-بررسی و ویرایش، نظارت، **سمانه فرقانی:** انجام آزمایشات

منابع تأمین مالی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به‌دلیل پشتیبانی از این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی مصوب با شماره طرح ۲۸-۱۳۹۹-۰۲ تشکر و قدردانی به عمل آورند.

References

1. Abedi, E., Sahari, M.A., Barzegar, M., & Azizi, M.H. (2015). Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physico- chemical properties of bleached soya bean oil. *International Journal of Food Science & Technology*, *50*(4), 857-863. https://doi.org/10.1111/ijfs.12689
2. AOCS, O. (1998). Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. *American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA*.
3. Ashjaee, E., Eshaghi, M.R., Asadollahi, S. (2018). Application of ultrasonic pretreatment in extraction of oil from Sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and its physicochemical characteristics. *Food Science and Technology*, *14*(73), 61-70. (In Persian)
4. Bhargava, N., Mor, R.S., Kumar, K., & Sharanagat, V.S. (2021). Advances in application of ultrasound in food processing: A review. *Ultrasonics sonochemistry*, *70*, 105293. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293
5. Chemat, F., Grondin, I., Costes, P., Moutoussamy, L., Sing, A.S.C., & Smadja, J. (2004a). High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, *11*(5), 281-285. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.07.004
6. Chemat, F., Grondin, I., Sing, A.S.C., & Smadja, J. (2004b). Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, *11*(1), 13-15. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00127-5
7. Chemat, F., & Khan, M.K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. *Ultrasonics sonochemistry*, *18*(4), 813-835. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.023
8. Farahmandfar, R., Amini, A., Faghih Nasiri, S., & Asnaashari, M. (2018). Influence of *Mentha piperita* L. extract in the quality of soybean oil during microwave heating. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, *15*(75), 201-16. (In Persian)
9. Farahmandfar, R., & Asnaashari, M. (2017). *Comprehensive chemistry and technology of edible oils*. Sahra press. (In Persian)
10. Gallo, M., Ferrara, L., & Naviglio, D. (2018). Application of ultrasound in food science and technology: A perspective. *Foods*, *7*(10), 164. https://doi.org/10.3390/foods7100164
11. Goula, A.M. (2013). Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil–Kinetic modeling. *Journal of Food Engineering*, *117*(4), 492-498. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009
12. Gutte, K.B., Sahoo, A.K., & Ranveer, R.C. (2015). Effect of ultrasonic treatment on extraction and fatty acid profile of flaxseed oil. *OCL*, *22*(6), D606. https://doi.org/10.1051/ocl/2015038
13. Halim, H.H., & Thoo, Y.Y. (2018). Effect of ultrasound treatment on oxidative stability of sunflower oil and palm oil. *International Food Research Journal*, *25*(5), 1959-1967.
14. Hernández-Santos, B., Rodríguez-Miranda, J., Herman-Lara, E., Torruco-Uco, J.G., Carmona-García, R., Juárez-Barrientos, J.M., Chávez-Zamudio, R., & Martínez-Sánchez, C.E. (2016). Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*). *Ultrasonics Sonochemistry*, *31*, 429-436. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.029
15. Hosseini, S., Gharachorloo, M., Tarzi, B.G., Ghavami, M., & Bakhoda, H. (2015). Effects of ultrasound amplitude on the physicochemical properties of some edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *92*(11-12), 1717-1724. https://doi.org/10.1007/s11746-015-2733-1
16. Izadifar, Z., Babyn, P., & Chapman, D. (2019). Ultrasound cavitation/microbubble detection and medical applications. *Journal of Medical and Biological Engineering*, *39*(3), 259-276. https://doi.org/10.1007/s40846-018-0391-0
17. Jamwal, R., Kumari, S., Balan, B., Dhaulaniya, A.S., Kelly, S., Cannavan, A., & Singh, D.K. (2020). Attenuated total Reflectance–Fourier transform infrared (ATR–FTIR) spectroscopy coupled with chemometrics for rapid detection of argemone oil adulteration in mustard oil. *Lwt*, *120*, 108945. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108945
18. Johnson, D.R., & Decker, E.A. (2015). The role of oxygen in lipid oxidation reactions: a review. *Annual Review of Food Science and Technology*, *6*, 171-190. https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015532
19. Kim, J., Kim, D.N., Lee, S.H., Yoo, S.H., & Lee, S. (2010). Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chemistry*, *118*(2), 398-402. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.011
20. Lee, J., & Martini, S. (2019). Modifying the physical properties of butter using high-intensity ultrasound. *Journal of Dairy Science*, *102*(3), 1918-1926. https://doi.org/10.3168/jds.2018-15075
21. Moghimi, M., Farzaneh, V., & Bakhshabadi, H. (2018). The effect of ultrasound pretreatment on some selected physicochemical properties of black cumin (*Nigella sativa*). *Nutrire*, *43*(1), 1-8. https://doi.org/10.1186/s41110-018-0077-y
22. Najafi, M.H., Zeinoaldini, S., Ganjkhanlou, M., Mohammadi, H., Hopkins, D.L., & Ponnampalam, E.N. (2012). Performance, carcass traits, muscle fatty acid composition and meat sensory properties of male Mahabadi goat kids fed palm oil, soybean oil or fish oil. *Meat Science*, *92*(4), 848-854. https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.07.012

23. Naseri, M., Abedi, E., Mohammadzadeh, B., & Afsharnaderi, A. (2013). Effect of frying in different culinary fats on the fatty acid composition of silver carp. *Food Science & Nutrition*, *1*(4), 292-297. https://doi.org/10.1002/fsn3.40
24. Nosratpour, M., Farhoosh, R., & Sharif, A. (2017). Quantitative indices of the oxidizability of fatty acid compositions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *119*(12), 1700203. https://doi.org/10.1002/ejlt.201700203
25. Pandit, A.V., Sarvothaman, V.P., & Ranade, V.V. (2021). Estimation of chemical and physical effects of cavitation by analysis of cavitating single bubble dynamics. *Ultrasonics Sonochemistry*, *77*, 105677. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105677
26. Patrick, M., Blindt, R., & Janssen, J. (2004). The effect of ultrasonic intensity on the crystal structure of palm oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, *11*(3-4), 251-255. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.017
27. Peer, M.S., Kasimani, R., Rajamohan, S., & Ramakrishnan, P. (2017). Experimental evaluation on oxidation stability of biodiesel/diesel blends with alcohol addition by rancimat instrument and FTIR spectroscopy. *Journal of Mechanical Science and Technology*, *31*(1), 455-463. https://doi.org/10.1007/s12206-016-1248-5
28. Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.S., & Chemat, F. (2013). Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. *Food Control*, *31*(2), 593-606. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.11.039
29. Rahbar, F., Aboonajmi, M., Khazaei, J., & Rajaei, P. (2017). The effect of ultrasound wave on the physico-chemical properties of walnut oil. *Innovative Food Technologies*, *5*(1), 39-47. https://doi.org/10.22104/jift.2017.450
30. Rohman, A., & Man, Y.C. (2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, *43*(3), 886-892. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.006
31. Saguy, I.S., Shani, A., Weinberg, P., & Garti, N. (1996). Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *LWT-Food Science and Technology*, *29*(5-6), 573-577. https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0088
32. Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C.P., & Ghazali, H.M. (2013). Ultrasound-assisted extraction (UAE) and solvent extraction of papaya seed oil: Yield, fatty acid composition and triacylglycerol profile. *Molecules*, *18*(10), 12474-12487. https://doi.org/10.3390/molecules181012474
33. Sherazi, S.T.H., Talpur, M.Y., Mahesar, S.A., Kandhro, A.A., & Arain, S. (2009). Main fatty acid classes in vegetable oils by SB-ATR-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Talanta*, *80*(2), 600-606. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.030
34. Singla, M., & Sit, N. (2021). Application of ultrasound in combination with other technologies in food processing: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, *73*, 105506. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105506
35. Valand, R., Tanna, S., Lawson, G., & Bengtström, L. (2020). A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. *Food Additives & Contaminants: Part A*, *37*(1), 19-38. https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1675909
36. Virot, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C., Renard, C.M., & Chemat, F. (2010). Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, *17*(6), 1066-1074. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.015
37. Xu, L., Fei, T., Li, Q., Yu, X., & Liu, L. (2015). Qualitative analysis of edible oil oxidation by FTIR spectroscopy using a mesh “cell”. *Analytical Methods*, *7*(10), 4328-4333. https://doi.org/10.1039/C5AY00438A
38. Yong, H.I., Han, M., Kim, H.J., Suh, J.Y., & Jo, C. (2018). Mechanism underlying green discolouration of myoglobin induced by atmospheric pressure plasma. *Scientific Reports*, *8*(1), 1-9. https://doi.org/10.1038/s41598-018-28096-4